

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-161845

(43)公開日 平成9年(1997)6月20日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
H 01 M 10/40

識別記号

府内整理番号

F I  
H 01 M 10/40

技術表示箇所

4/02  
4/58

4/02  
4/58

A  
Z  
D

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全7頁)

(21)出願番号

特願平7-323307

(22)出願日

平成7年(1995)12月12日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 芳尾 真幸

佐賀県佐賀市本庄町大字本庄592番地29

(72)発明者 森 吉彦

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

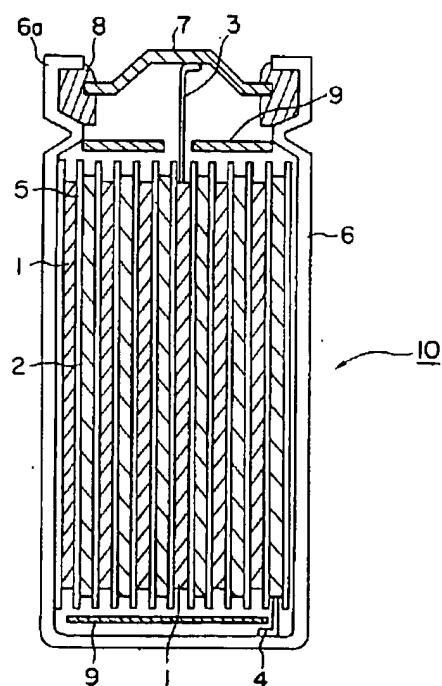
(74)代理人 弁理士 森 哲也 (外2名)

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57)【要約】

【課題】 高容量で繰り返し安定性に優れた非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウムイオン二次電池の非水電解液として、溶媒が、ドナー数14～20の高活性溶媒(S)と、ドナー数10以下の低活性溶媒との混合溶媒であり、高活性溶媒(S)とリチウムイオンのモル比(S/Li)が3.0以下であるのものを用いる。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極活物質が、充電時にリチウムイオンを吸収し、且つ放電時にリチウムイオンを放出する材料であり、電解質溶液が、有機溶媒にリチウム化合物を溶解した溶液である非水電解液二次電池において、前記有機溶媒は、ドナー数が14～20の高活性溶媒と、ドナー数が10以下の低活性溶媒との混合溶媒であり、前記電解質溶液は、前記高活性溶媒(S)とリチウムイオン(Li<sup>+</sup>)のモル比(S/Li)が3.0以下であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 前記負極活物質は、X線回折により求められる面間隔(d<sub>002</sub>)が0.3365nm以上の炭素材料であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術的分野】本発明は、高容量で繰り返し安定性に優れた非水電解液二次電池(電解質を有機溶媒に溶解させた溶液を電解液(電解質溶液)とする二次電池)に関し、特にその非水電解液の改良に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、リチウムイオン二次電池等の非水電解液二次電池は、高いエネルギー密度を有することから注目を集めている。従来、この種の電池では、非水電解液を構成する溶媒として、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、アーブチロラクトン、1、2-ジメキシエタン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、テトラヒドロフラン、1、3-ジオキソランなどの一種または二種以上の混合物が使用されている。

【0003】また、上記溶媒に溶解して用いられる電解質としては、LiBF<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLiなどの含フッ素リチウム塩が単独あるいは混合して用いられている。また、負極材料としては、リチウムの吸収・放出が可能な炭素材料が主に用いられている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、このような溶質を前述の非水溶媒に溶解した溶液を電解液として有する二次電池では、充放電の繰り返しによって電解液の分解が徐々に起こり、電池の容量が低下していく傾向がある。この傾向は、負極に炭素材料を用いたときにも一般的に見られ、さらにグラファイトを用いたときその傾向はいっそう強くなる。

【0005】例えば、グラファイトを負極に用い、プロピレンカーボネートのみを電解液の溶媒として用いた電池では、プロピレンカーボネートがグラファイト負極上で分解され易いため充電ができ難く、容量の極めて低い電池となるか、充放電の繰り返しによる容量の低下が大

2

きいものとなり、二次電池としての性能に劣るという問題点があった。

【0006】本発明は、このような従来技術の問題点を解決することを課題とし、高容量で、繰り返し安定性に優れた非水電解液二次電池を提供するものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明者らは、リチウム二次電池の繰り返し安定性と非水電解液の関係について鋭意検討した結果、電解液の分解は、溶媒のドナー数が大きい場合に、溶質であるリチウムイオンに溶媒和していない遊離の溶媒分子によって生じることを見出し、本発明を完成させた。

【0008】すなわち、本発明の非水電解液二次電池は、負極活物質が、充電時にリチウムイオンを吸収し、且つ放電時にリチウムイオンを放出する材料であり、電解質溶液が、有機溶媒にリチウム化合物を溶解した溶液である非水電解液二次電池において、前記有機溶媒は、ドナー数が14～20の高活性溶媒と、ドナー数が10以下の低活性溶媒との混合溶媒であり、前記電解質溶液は、前記高活性溶媒(S)とリチウムイオン(Li<sup>+</sup>)のモル比(S/Li)が3.0以下であることを特徴とするものである。

【0009】前記負極活物質としては、種々の形態のグラファイト、コークス、ハードカーボン、ソフトカーボンなどの炭素質材料、導電性高分子、リチウム金属、リチウム合金が用いられるが、請求項2のように、前記負極活物質が、X線回折により求められる面間隔(d<sub>002</sub>)が0.3365nm以上の炭素材料であると好適である。

【0010】ここで、前記面間隔(d<sub>002</sub>)は、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折から学振法により求めた値である。また、溶媒のドナー数(以下、「DN」と略記する。)とは、ウィーン工科大学のV.グットマン教授により報告されている、溶媒の金属イオンへの配位力を表すパラメータである。

【0011】ドナー数の大きい溶媒(活性溶媒:S)と小さい溶媒の混合溶媒中のリチウムイオン(Li<sup>+</sup>)においては、各々のドナー数の差が3以上であれば、ドナー数の大きい溶媒が優先的に配位する。そして、リチウムイオン「1」に対して活性溶媒Sが「3.0」以下になるように、前記混合溶媒にリチウム化合物を溶解させれば、モル比(S/Li)が3.0以下となる例えばLi<sup>+</sup>S<sub>3</sub><sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>S<sub>2.5</sub><sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>S<sub>2</sub><sup>+</sup>などの溶媒和錯体が生成する。一般に、リチウムイオンに対して溶媒は3分子以上配位することが知られている。

【0012】したがって、本発明の電解質溶液のように、高活性溶媒(S)とリチウムイオン(Li<sup>+</sup>)のモル比(S/Li)が3.0以下であれば、溶媒和しない遊離の溶媒分子が実質的になくなり、この高活性溶媒Sは分解され難くなる。また、前記面間隔(d<sub>002</sub>)が

0.3365 nm 以上の炭素材料を負極活性物質として用いると、高活性溶媒の分解がより一層抑えられて、充放電の繰り返しによる容量の低下が小さくなる。

【0013】V. グットマン教授により報告されたドナー数は、溶媒と五塩化アンチモンとの反応で生成する熱を Kcal/mol の単位で示したものであるが、この方法は五塩化アンチモンの吸湿性が強く測定が非常に困難である。そのため、ドナー数が知られているのは電解液溶媒として用いられる溶媒のごく一部である。そこで、本発明におけるドナー数は、K.Tabata 等 Ana.Sci., 1\*10

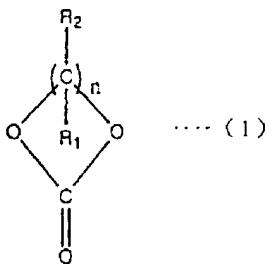
$$D = 1.19 \times 10^5 [ (1/\lambda_{II}) - (1/\lambda_{I}) ] \dots (A)$$

V. グットマン教授によるドナー数 D<sub>N</sub> が既知である溶媒について、上記方法でドナー数 D を求めたところ、求めたドナー数 D と V. グットマン教授によるドナー数 D<sub>N</sub> とは線形関係にあるため、これをを利用して D 値から D<sub>N</sub> 値を換算した値をドナー数とした。

【0015】本発明の高活性溶媒 S としては、ドナー数が 14~20 であればいかなる溶媒でも用いることができるが、特に、環状炭酸エステル、環状エーテル、鎖状エーテル、環状エーテル、鎖状エーテル、ニトリル類を用いたとき良好な結果が得られる。ここでいう環状炭酸エステルとは、下記の一般式 (1) で表されるものであって、

#### 【0016】

##### 【化1】



【0017】(式中、n は 2 又は 3 又は 4 であり、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は、水素または任意のアルキル基であって、両者は同一でも異なるものでもよく、C-C 結合で環を形成してもよい。)

その具体例としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、trans-2,3-ブチレンカーボネート、1,2-ペンテンカーボネート、2,3-ペンテンカーボネート、1,3-ジオキサ-2-シクロヘキサン、4-メチル-1,3-ジオキサ-2-シクロヘキサン、4-イソブロビル-5,5-ジメチル-1,3-ジオキサ-2-シクロヘキサン、シクロヘキシリカーボネートが挙げられる。

【0018】また、環状エーテルとは、下記の一般式 (2) で表されるものであって、

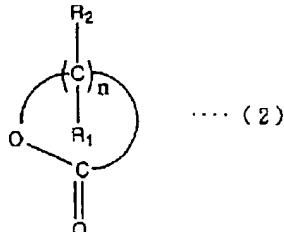
##### 【0019】

##### 【化2】

\* 0,p383(1994)、K.Sone 等 "Inorganic Thermochromism" Springer, New York, p98(1987) に示されている分光光度法を用いて下記のようにして求めた値である。すなわち、対象となる溶媒中にアセチルアセトン VO 錯体 (VO(acac)<sub>2</sub>) を 10<sup>-4</sup> mol/l となるように溶解した溶液について吸収スペクトルを測定し、可視部に出現する 2 つの吸収ピークの中心波長 λ<sub>I</sub> (長波長側)、λ<sub>II</sub> (短波長側) を下記の (A) 式に代入することにより、ドナー数 D を計算する。

#### 【0014】

※

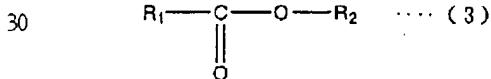


20 【0020】(式中、n は 2 から 5 の整数であり、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は、水素または任意のアルキル基であって、両者は同一でも異なるものでもよい。) その具体例としては、β-ブチロラクトン、γ-ブチロラクトン、2メチル-γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、δ-バレロラクトンなどが挙げられる。

【0021】また、鎖状エーテルとは、下記の一般式 (3) で表されるものであって、

#### 【0022】

##### 【化3】



30 【0023】(式中、R<sub>1</sub> は水素または任意のアルキル基であり、R<sub>2</sub> は任意のアルキル基である。) その具体例としては、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ペンチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、酪酸メチル、酪酸エチルなどが挙げられる。

40 【0024】また、環状エーテルとしては、例えば、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどの環状エーテル類、1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキサン、2-メチルジオキソラン、4-メチルジオキソランなどの環状ジエーテル類が挙げられる。また、鎖状エーテルとしては、例えば、エチルエーテル、プロピルエーテル、ブチルエーテル、ベンチルエーテル、ヘキシリエーテル、フェニルエーテルなどのエーテル類、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジメトキシプロパン、1,2-ジエトキシプロパン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジ

※

エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテルなどのジエーテル類が挙げられる。

【0025】また、ニトリル類としては、アセトニトリル、プロピオニトリル、マロノニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジボニトリル、ビメロニトリル、1,5-ジシアノペンタンなどが挙げられる。また、スルフォラン、2-メチルスルフォランなどの含硫黄化合物も良好に用いることができる。

【0026】これらの高活性溶媒は1種のみを用いてもよいし、あるいは2種以上を混合して用いても良い。本発明の低活性溶媒としては、ドナー数が10以下であればいかなる溶媒でも用いることができるが、具体的には、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、エチルイソプロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、エチルブチルカーボネート、ジブチルカーボネートなどが挙げられる。

【0027】これらの低活性溶媒は1種のみを用いてもよいし、あるいは2種以上を混合して用いても良い。本発明における電解質溶液の濃度は、0.5~2.0 mol/dm<sup>3</sup>であることが好ましい。本発明の非水電解液を構成する電解質（リチウム化合物）の具体例としては、LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, LiI, LiBr, LiCl, LiAlCl<sub>4</sub>, LiHF<sub>2</sub>, LiSCN, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>Li, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi, (C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLiなどを用いることができる。

【0028】本発明の二次電池の正極に用いる物質は特に限定されるものではなく、その目的に応じて適宜選択、使用することができる。その具体例としては、Ti<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Ti<sub>3</sub>S<sub>3</sub>, MoS<sub>2</sub>, MoS<sub>3</sub>, FeS, FeS<sub>2</sub>, CuCo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>などの金属硫化物、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, MoO<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, CuO, Cu<sub>5</sub>V<sub>2</sub>O<sub>10</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>などの金属酸化物、Nb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, VS<sub>2</sub>などの金属セレン化物、LiVO<sub>2</sub>, LiCrO<sub>2</sub>, LiFeO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, LiCoO<sub>2</sub>, LiMnO<sub>2</sub>, LiCo<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub>O<sub>2</sub>, LiCo<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>O<sub>2</sub>, LiCo<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>2</sub>などのアルカリ金属含有複合酸化物が挙げられる。

【0029】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を具体的な実施例によって詳細に説明する。

〔実施例1〕市販の鱗片状グラファイト（（株）中越黒鉛製、BF-20A、d<sub>002</sub>=0.3354nm）の粉末1重量部に対して、結合剤としてポリフッ化ビニリデン0.05重量部を加え、ジメチルホルムアミドを用い

てペースト状にしたものを、厚さ10μmの銅箔の片面に乾燥膜厚が95μmになるように塗布することにより負極を作製した。この負極と厚さ50μmのリチウム箔からなる正極と、ポリエチレン製の微多孔膜からなるセパレーターを介在させて密着することにより単一セルを形成した。

【0030】また、プロピレンカーボネート（DN=15, 1）20体積%とメチルブチルカーボネート（DN=8, 4）80体積%との混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を1mol/dm<sup>3</sup>の濃度になるように溶解することにより電解液を調製した。この電解液の、プロピレンカーボネート（PC）とLiPF<sub>6</sub>のモル比（PC/LiPF<sub>6</sub>）すなわち（S/Li）は2.3である。

【0031】この電解液に、前記単一セルを窒素雰囲気下で浸漬し、さらに金属リチウム板を負極の電位を測定するための参照極として設けて、サイクリックポルタントリーにより充放電特性を調べた。この系で前記単一セルに電流密度0.4mA/cm<sup>2</sup>で電流を流すことにより、負極のグラファイト中にリチウムイオンを挿入すると、この系での充放電特性を示す図1のグラフから分かるように、初め1.5Vであった負極の電位は徐々に低下し、グラファイト中にリチウムイオンは0.2V以下の電位で挿入され、第1回目の挿入量は330mAh/gであった。次いで、極性を変えて同じ電流密度で電流を流すことにより、グラファイト中に挿入されたリチウムイオンを脱離した。その総容量は255mAh/gであった。以後は同じ容量で充放電サイクルの繰り返しが可能であった。

〔比較例1〕プロピレンカーボネート50体積%、メチルブチルカーボネート50体積%の混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を1mol/dm<sup>3</sup>になるように溶解することにより電解液を調製した。この電解液のプロピレンカーボネート（PC）とLiPF<sub>6</sub>のモル比（PC/LiPF<sub>6</sub>）すなわち（S/Li）は5.5である。この電解液を用いて実施例1と同様の実験を行った。この系での充放電特性を示す図2のグラフから分かるように、プロピレンカーボネートは0.7~0.8Vで分解され、リチウムイオンは負極のグラファイト中には挿入されなかった。

〔実施例2〕図3に示すような円筒型非水電解液電池を、下記のようにして作製した。

【0032】まず、LiCoO<sub>2</sub>をボールミルで平均粒径3μmに粉碎した後、この粉末1重量部に対しグラファイト0.025重量部、アセチレンブラック0.025重量部、結合剤としてポリフッ化ビニリデン0.02重量部を加え、ジメチルホルムアミドを用いてペースト状にしたものを、厚さ15μmのアルミ箔の片面に乾燥膜厚が100μmになるように塗布することにより正極1を作製した。

【0033】一方、市販の石油系ニードルコークス（興

亞石油社製、K O A - S J C o k e 、 $d_{002} = 0.3$  4 nm)をポールミルで平均粒径10 μmに粉碎した後、この粉末1重量部に対して結合剤としてポリフッ化ビニリデン0.05重量部を加え、ジメチルホルムアミドを用いてペースト状にしたもの、厚さ10 μmの銅箔の片面に乾燥膜厚が130 μmになるように塗布することにより負極2を作製した。なお、正極1及び負極2には、集電を行うためのアルミニウム製の正極リード端子3、銅製の負極リード端子4をそれぞれ溶接した。

【0034】そして、正極1と負極2とを、両者の間にポリエチレン製の微多孔膜からなるセパレータを介在させて重ね合わせながら、多数回渦巻き状に捲回することにより、渦巻型の積層電極体を作製した。この積層電極体をステンレス製の円筒体からなる電池容器6中に収納した。また、負極リード端子4を電池容器6の内底部にスポット溶接により接続し、正極リード端子3を電池封口板7に同様にして接続した。

【0035】一方、エチレンカーボネート(EC) (DN=16.4)とエチルメチルカーボネート(EMC) (DN=6.5)とを下記の表1に示す体積比で混合した各溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を1 mol/dm<sup>3</sup>の濃度になるように溶解することにより、各サンプル毎に電解液を調製した。また、各電解液のエチレンカーボネート(EC)とLiPF<sub>6</sub>のモル比(EC/LiPF<sub>6</sub>)すなわち(S/Li)を、下記の表1に併せて示す。

## 【0036】

【表1】

		混合溶媒体積比 EC : EMC	EC/LiPF <sub>6</sub> (モル比)
実 施 例	電池A	5 : 95	0.75
	電池B	1 : 9	1.5
	電池C	1 : 7	1.87
	電池D	1 : 5	2.5
	電池E	1 : 4	3.0
比 較 例	電池F	1 : 3	3.75
	電池G	0 : 1	0

【0037】次に、各サンプル毎に、前述の積層電極体が収納された電池容器6内に、前記各電解液を注液した後、電池容器6の開口部6aと電池封口板7とを、ポリプロピレン製パッキング8を介して嵌合してかしめる上で密封し、外径20 mm、長さ50 mmである円筒型の非水電解液二次電池10を作製した。なお、図3の符号9は絶縁板である。

【0038】このようにして作製された電解液のみが異なる各電池A~Gについて、充放電サイクル特性を調べた。試験条件は、充放電電流1 A、充電終止電圧4.2

V、放電終止電圧2.7 Vとし、20°Cで充放電を300サイクル繰り返し、300サイクル目の放電容量の1サイクル目の放電容量に対する比を放電容量保持率として算出した。電池A~Fの300サイクル目の放電容量保持率を下記の表2に示す。

## 【0039】

【表2】

		1サイクル目の 放電容量(mAh)	300サイクル目の 容量保持率(%)
実 施 例	電池A	1120	84
	電池B	1123	86
	電池C	1119	86
	電池D	1124	85
	電池E	1122	82
比 較 例	電池F	1124	67
	電池G	890	42

【0040】表2の結果から分かるように、エチレンカーボネート(EC)とLiPF<sub>6</sub>のモル比が3.0以下であると、前記放電容量保持率が80%以上となり、充放電サイクル特性に優れている。また、電池Gは、DNが14~20の高活性溶媒を含まず、DNが10以下の低活性溶媒であるEMCだけを電解質の溶媒として用いているため、1サイクル目の放電容量が低いとともに、充放電サイクル特性にも劣るものであった。

【実施例3】電解液として、アーブチロラクトン(DN=15.9)18体積%とジメチルカーボネート(DN=8.7)82体積%の混合溶媒に、LiBF<sub>4</sub>を1 mol/dm<sup>3</sup>の濃度となるように溶解したものを用いた以外は、実施例2と同様にして電池を作製した。この電解液のアーブチロラクトン(BL)とLiBF<sub>4</sub>のモル比(BL/LiBF<sub>4</sub>)すなわち(S/Li)は2.4である。

【0041】この電池について実施例2と同様にして充放電サイクル特性を調べたところ、1サイクル目の放電容量は1115 mAh、300サイクル目の容量保持率は83%であり、いずれも良好な値であった。

【比較例2】電解液として、トリプチルホスフェート(DN=23.7)30体積%とジメチルカーボネート(DN=8.7)370体積%の混合溶媒に、LiBF<sub>4</sub>を1 mol/dm<sup>3</sup>の濃度となるように溶解したものを用いる以外は、実施例2と同様にして電池を作製した。この電解液のトリプチルホスフェート(TBP)とLiBF<sub>4</sub>のモル比(TBP/LiBF<sub>4</sub>)すなわち(S/Li)は、1.1である。

【0042】この電池について実施例2と同様にして充放電サイクル特性を調べたところ、1サイクル目の放電

容量は112mAhと低く、10サイクル後に放電容量は0mAhになった。

【比較例3】電解液として、ジメチルスルフォキサイド(DN=29.8)17体積%とジメチルカーボネート(DN=8.7)83体積%の混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を1mol/dm<sup>3</sup>の濃度となるように溶解したものを用いる以外は、実施例2と同様にして電池を作製した。この電解液のジメチルスルフォキサイド(DMS)とLiPF<sub>6</sub>のモル比(DMS/LiBF<sub>4</sub>)すなわち(S/Li)は2.4である。

【0043】この電池について実施例2と同様にして充放電サイクル特性を調べたところ、1サイクル目の放電容量は572mAhと低く、100サイクル後に放電容量は0mAhになった。

【実施例4】電解液として、1,2-ジメトキシエタン(DN=20.0)25体積%とメチルプロピルカーボネート(DN=7.4)75体積%の混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を1mol/dm<sup>3</sup>の濃度に溶解したものを用いる以外は実施例2と同様にして電池を作製した。この電解液の1,2-ジメトキシエタン(DME)とLiPF<sub>6</sub>のモル比(DME/LiBF<sub>4</sub>)すなわち(S/Li)は2.4である。

【0044】この電池について実施例2と同様にして充放電サイクル特性を調べたところ、1サイクル目の放電容量は1128mAh、300サイクル目の容量保持率は85%であり、いずれも良好な値であった。

【実施例5】電解液として、プロピオニトリル(DN=16.1)17.8体積%とメチルイソプロピルカーボネート(DN=7.4)82.2体積%の混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を1mol/dm<sup>3</sup>の濃度となるように溶解したものを用い、負極活物質としてニードルコークスの代わりに球状炭素(川崎製鉄(株)製、ASK-2、d<sub>002</sub>=0.3367nm)を用いた以外は、実施例2と同様にして電池を作製した。この電解液のプロピオニトリル(PN)とLiPF<sub>6</sub>のモル比(PN/LiBF<sub>4</sub>)すなわち(S/Li)は、2.5である。

【0045】この電池について実施例2と同様にして充放電サイクル特性を調べたところ、1サイクル目の放電容量は1132mAh、300サイクル目の容量保持率は87%であり、いずれも良好な値であった。

【実施例6】電解液として、グルタロニトリル(DN=14)19体積%とジメチルカーボネート(DN=8.7)81体積%の混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を1mol/dm<sup>3</sup>の濃度となるように溶解したものを用いる以外は、実施例5と同様にして電池を作製した。この電解液のグルタロニトリル(GN)とLiPF<sub>6</sub>のモル比(GN/LiBF<sub>4</sub>)すなわち(S/Li)は2.0である。

【0046】この電池について実施例2と同様にして充放電サイクル特性を調べたところ、1サイクル目の放電

容量は1124mAh、300サイクル目の容量保持率は89%であり、いずれも良好な値であった。

【実施例7】電解液として、スルフォラン(DN=14.8)22体積%とジエチルカーボネート(DN=9.2)78体積%の混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を1mol/dm<sup>3</sup>の濃度となるように溶解したものを用いる以外は、実施例5と同様にして電池を作製した。この電解液のスルフォラン(SF)とLiPF<sub>6</sub>のモル比(SF/LiBF<sub>4</sub>)すなわち(S/Li)は2.3である。

10 【0047】この電池について実施例2と同様にして充放電サイクル特性を調べたところ、1サイクル目の放電容量は1111mAh、300サイクル目の容量保持率は83%であり、いずれも良好な値であった。

【実施例8】電解液として、1,4-ジオキサン(DN=19)20体積%とエチルメチルカーボネート(DN=6.5)80体積%の混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を1mol/dm<sup>3</sup>の濃度となるように溶解したものを用いる以外は、実施例5と同様にして電池を作製した。この電解液の1,4-ジオキサン(DO)とLiPF<sub>6</sub>のモル比(DO/LiBF<sub>4</sub>)すなわち(S/Li)は2.2である。

20 【0048】この電池について実施例2と同様にして充放電サイクル特性を調べたところ、1サイクル目の放電容量は1121mAh、300サイクル目の容量保持率は87%であり、いずれも良好な値であった。

【比較例4】負極活物質として、ニードルコークスの代わりに鱗片状グラファイト((株)中越黒鉛製、BF-20A、d<sub>002</sub>=0.3354nm)を用いる以外は、実施例2の電池Eと同様にして電池を作製した。

30 【0049】この電池について実施例2と同様にして充放電サイクル特性を調べたところ、1サイクル目の放電容量は1280mAhと高かったが、300サイクル目の容量保持率は6.2%と低かった。以上の結果から分かるよう、電解液が本発明の範囲にあって負極活物質が請求項2の範囲にある実施例1,2(A~Eのみ),3~8では、1サイクル目の放電容量および300サイクル目の容量保持率のいずれについても良好な結果となり、高容量で繰り返し安定性に優れた電池が得られた。

【0050】これに対して、高活性溶媒のDNが14~40 20の範囲から外れる比較例2,3、および高活性溶媒を含まない実施例2の電池Gでは、低容量で繰り返し安定性に劣る電池となった。また、負極活物質が請求項2の範囲から外れる比較例4、および電解液のモル比(S/Li)が本発明の範囲から外れる実施例2の電池Fでは、1サイクル目の放電容量は高かったが、繰り返し安定性の点では、実施例1、実施例2のA~E、実施例3~8と比べると劣るものとなった。

【0051】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、50 使用する非水電解液を、溶媒のドナー数および高活性溶

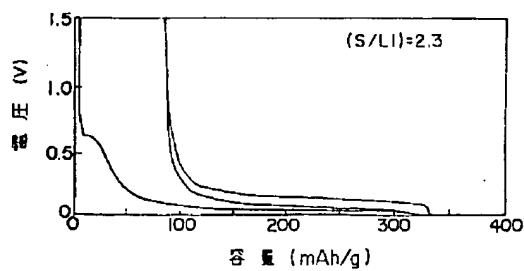
11

媒とりチウムイオンのモル比 ( $S/Li$ ) で特定することによって、高容量で、繰り返し安定性に優れた二次電池を得ることができる。これに加えて、請求項2では、負極活性物質を特定することにより、充放電繰り返し特性がさらに向上するという効果がある。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた充放電特性を示すグラフである。

【図1】



12

【図2】比較例1で得られた充放電特性を示すグラフである。

【図3】本発明における非水電解液二次電池の一実施形態を示す縦断面図である。

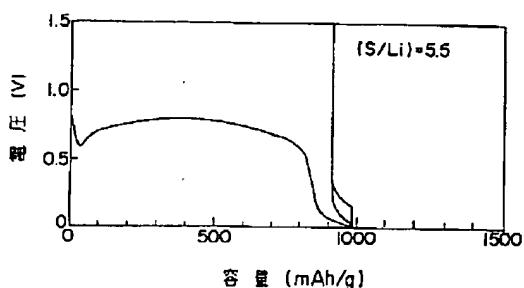
## 【符号の説明】

1 正極

2 負極

10 非水電解液二次電池

【図2】



【図3】

